

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимизация процесса получения углеродного сорбента, модифицированного олигомером гликолевой кислоты, с применением вакуумного ротационного испарителя привела к сокращению продолжительности процесса, снижению расхода модификатора и уменьшению количества стадий при модифицировании. При этом достигаются необходимые физико-химические и биоспецифические (антиоксидантные) свойства полученных углеродных материалов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

Авторы выражают благодарность инженеру ЦНХТ ИК СО РАН Н. В. Антоничевой за выполнение термического анализа образцов углеродного сорбента. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маянов Е. П., Золкин П. И., Аберяхимов Х. М., Романова О. Г. Углеродные материалы в медицине // Вестник Российской академии естественных наук. 2016. № 2. С. 26–30.
2. Рачковская Л. Н., Попова Т. В., Котлярова А. А. Сорбционные материалы для практического здравоохранения // Евразийский союз ученых. Фармацевтические науки. 2015. № 8 (17). С. 65–67.
3. Kokalari I., Gassino R., Giovannozzi A.M. [et al.] // Free radical biology and medicine. 2019. № 134. P. 165–176.
4. Пьянова Л. Г., Лихолобов В. А., Седанова А. В., Дроздецкая М. С. Основы технологических подходов к синтезу модифицированных углеродных сорбентов медицинского и ветеринарного назначения // Российский химический журнал. 2018. Т. 62, № 1–2. С. 160–170.
5. Шкарин А. А., Яркова А. В., Похарукова Ю. Е., Новиков В. Т. Выбор условий для получения олигомеров молочной кислоты // Вестник Томского государственного университета. 2014. № 385. С. 224–226.
6. Кедик С. А. [и др.]. Полимеры для систем доставки лекарственных веществ пролонгированного действия (обзор). Полимеры и сополимеры молочной и гликолевой кислот // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2013. № 2 (3). С. 18–35.
7. Salama R. S., Kiwaan H., Mostafa M. R. Remediating Free Chlorine from Aqueous Solution Using Hydrous Zirconium Oxide Impregnated Carbons // Journal of chemical engineering & process technology. 2016. Vol. 7, is. 3. P. 1–11. DOI: 10.4172/2157-7048.1000296.

УДК 546.26+543.2+544.723.212

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОЛИГОМЕРОМ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

INVESTIGATION OF THE ANTIOXIDANT PROPERTIES OF A CARBON SORBENT MODIFIED WITH A LACTIC ACID OLIGOMER

М. С. Делягина¹, О. О. Спицына², Н. Н. Леонтьева¹

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, г. Омск, Россия

²Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

M. S. Delyagina¹, O. O. Spitsina², N. N. Leont'eva¹

¹Center for New Chemical Technologies IC SB RAS, Institute of Catalysis SB RAS, Omsk, Russia

²Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Аннотация. Модифицирован углеродный сорбент олигомером молочной кислоты с применением вакуумной ротационной установки. Определены оптимальные параметры синтеза модифицированного

углеродного сорбента: температура, продолжительность модифицирования. Исследованы основные физико-химические характеристики модифицированных образцов (удельная площадь поверхности, суммарный объем пор, качественный и количественный состав функциональных групп). Антиоксидантные свойства углеродных сорбентов оценивали в модельных условиях на маркерах активных форм кислорода и хлора.

Ключевые слова: углеродный сорбент, модифицирование, молочная кислота, антиоксидантные свойства

DOI: 10.25206/2310-4597-2021-1-12-17

I. ВВЕДЕНИЕ

В условиях воспаления в организме в межклеточной среде накапливается большое количество эндогенных токсичных веществ, в том числе активных форм кислорода и хлора, избыточное количество которых может вызвать состояние окислительного стресса (процесс повреждения клеток в организме в результате окисления). Такие формы образуют свободные радикалы, которые приводят к нарушениям антиоксидантной защиты организма. Поэтому необходимо синтезировать новые лекарственные средства, например, сорбенты с антиоксидантными свойствами.

Углеродные материалы сами по себе обладают антиоксидантными свойствами, за счет своей структуры и присутствия ненасыщенных sp^2 -гибридизованных связей, которые способны улавливать свободные радикалы и выводить их из организма [1]. Однако для усиления антиоксидантных свойств углеродных сорбентов применяют различные модификаторы. Перспективным модификатором является молочная кислота – нетоксична, биосовместима, проявляет антибактериальные, антиоксидантные свойства, образует линейные олиго- и полиэферы, гидролизуемые в биологических средах [2–5]. Молочная кислота замедляет процессы окисления за счёт содержания активных гидроксильных групп.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью данной работы являлось исследование антиоксидантных свойств углеродного сорбента, модифицированного олигомером молочной кислоты.

Задачи, поставленные в работе:

1. Обосновать выбор объектов исследования – исходного углеродного сорбента и молочной кислоты.
2. Синтезировать образцы углеродного сорбента, модифицированного молочной кислотой, в оптимальных условиях.
3. Исследовать физико-химические свойства модифицированного сорбента и способность «нейтрализовать» действие активных форм кислорода и хлора в модельных условиях.

III. ТЕОРИЯ

В данной работе в качестве исходного сорбента выбран гранулированный углеродный сорбент (CS) с удельной поверхностью 360 ± 20 м²/г, суммарным объемом пор не менее 0,350 см³/г и размером гранул 0,5–0,6 мм. Модификатором углеродного сорбента являлась молочная кислота (80 мас. %, Китай).

Пропитку углеродного сорбента проводили 50%-ным водным раствором молочной кислоты (LA) с исходным соотношением CS/LA 1/1 по массе в статических условиях при комнатной температуре в течение 24 часов с последующей термообработкой сорбента в заданных условиях. Органические растворители и катализаторы, проявляющие токсичность, не использовались в ходе синтеза. Для получения углеродного сорбента, модифицированного молочной кислотой, была использована ротационная установка RV 05 basic 1-B ИКА с химической вакуумной системой MZ 2C Vacuubrand (Германия). Это позволило сократить продолжительность синтеза, интенсифицировать проведение процесса поликонденсации молочной кислоты и исключить промежуточную стадию термообработки модифицированного сорбента. Термообработка углеродного сорбента, пропитанного водным раствором молочной кислоты, включала две стадии. Первая стадия проводилась в вакуумном ротационном испарителе при температуре 130–140°C в течение 2 часов (глубина вакуума составляла 15–20 мм.рт.ст., скорость вращения колбы постепенно снижали от 240 до 40 об/мин каждые 40 минут), вторая стадия – в трубчатой печи в токе азота при температуре 170–180°C.

Свойства полученных образцов модифицированного углеродного сорбента изучали с помощью физико-химических методов анализа.

Текстурные характеристики (удельная площадь поверхности, суммарный объем пор, размер пор) исходного и модифицированного углеродных сорбентов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при температуре -196°C в среде жидкого азота по существующей методике [6] на анализаторе Gemini 2380 (Micromeritics, США).

Полноту протекания процесса поликонденсации молочной кислоты на углеродном сорбенте и количество нанесённого модификатора (олигомера) определяли методом термического анализа (ТГ-ДТГ-ДТА) на приборе DTG-60H (SHIMADZU, Япония). В ходе анализа определяли температуры выделяющихся тепловых эффектов и массу термораспадающегося при окислении модификатора в ходе программируемого нагрева образца углеродного сорбента [7].

Качественный состав функциональных групп исходного и модифицированного олигомером молочной кислоты углеродных сорбентов определяли ИК спектроскопией. Инфракрасные спектры пропускания регистрировали на спектрометре NICOLET-5700 «Thermo Fisher Scientific». Представленные спектры обрабатывали в программном пакете «ORIGIN» для коррекции базовой линии и сглаживания фона.

Количественное определение кислородсодержащих групп на поверхности углеродных сорбентов исследовано методом Боэма. В основе метода лежит селективная хемосорбция гидроксида натрия и карбоната натрия с кислородсодержащими группами сорбента, при условии, что фенольные группы с солями натрия не взаимодействуют.

Антиоксидантные свойства углеродных сорбентов оценивали в модельных условиях на маркерах активных форм кислорода и хлора – пероксида водорода и гипохлорита натрия соответственно:

– с помощью влияния углеродного сорбента на скорость разложения пероксида водорода и определения количества выделившегося кислорода при разложении пероксида водорода газометрическим методом [8];

– по способности нейтрализации активных форм хлора исследуемыми углеродными сорбентами посредством сорбции гипохлорита натрия. Содержание активного хлора определяли титриметрическим методом [9].

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

ТАБЛИЦА 1
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Образец	Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объём пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объём мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Содержание нанесенного модификатора (термический анализ), %
Исходный углеродный сорбент CS	348	0,372	0,352	4,2	-
Модифицированный углеродный сорбент CS-LA	11	0,0507	0,0503	17,9	20,5

ТАБЛИЦА 2
СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Образец	Общие группы, мг-экв/г	Фенольные группы, мг-экв/г	Карбоксильные группы, мг-экв/г
Исходный углеродный сорбент CS	0,045	0,024	0,020
Модифицированный углеродный сорбент CS-LA	0,085	0,033	0,052

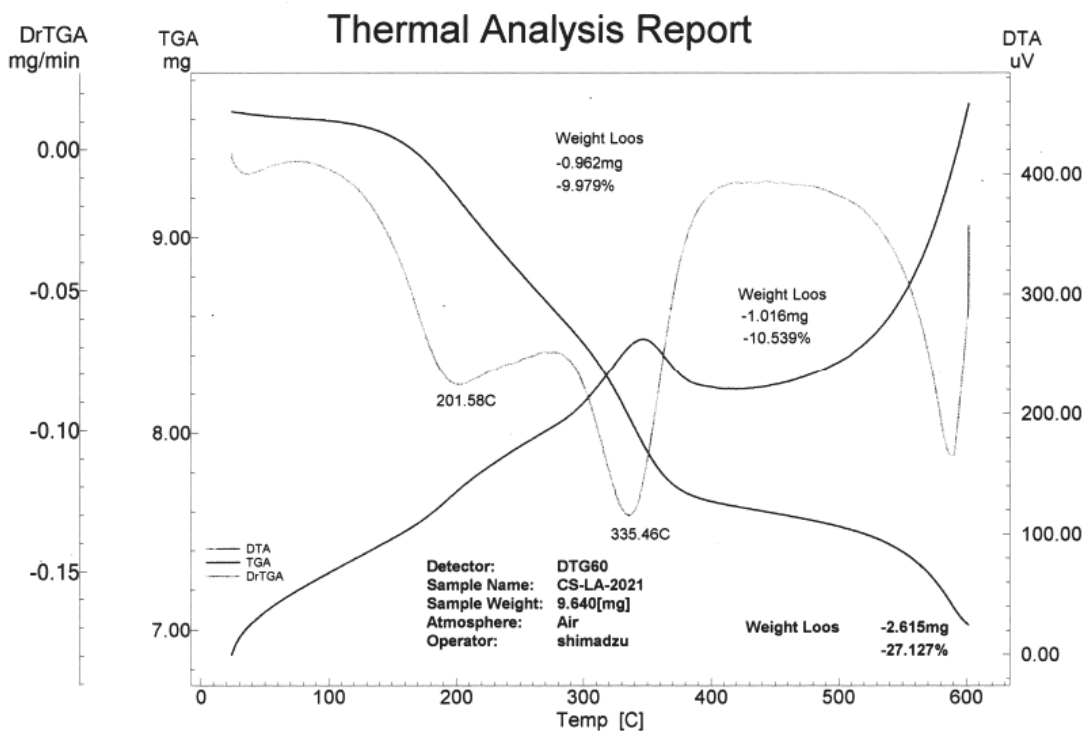


Рис. 1. Термограмма углеродного сорбента, модифицированного олигомером молочной кислоты, с применением вакуумной ротационной установки

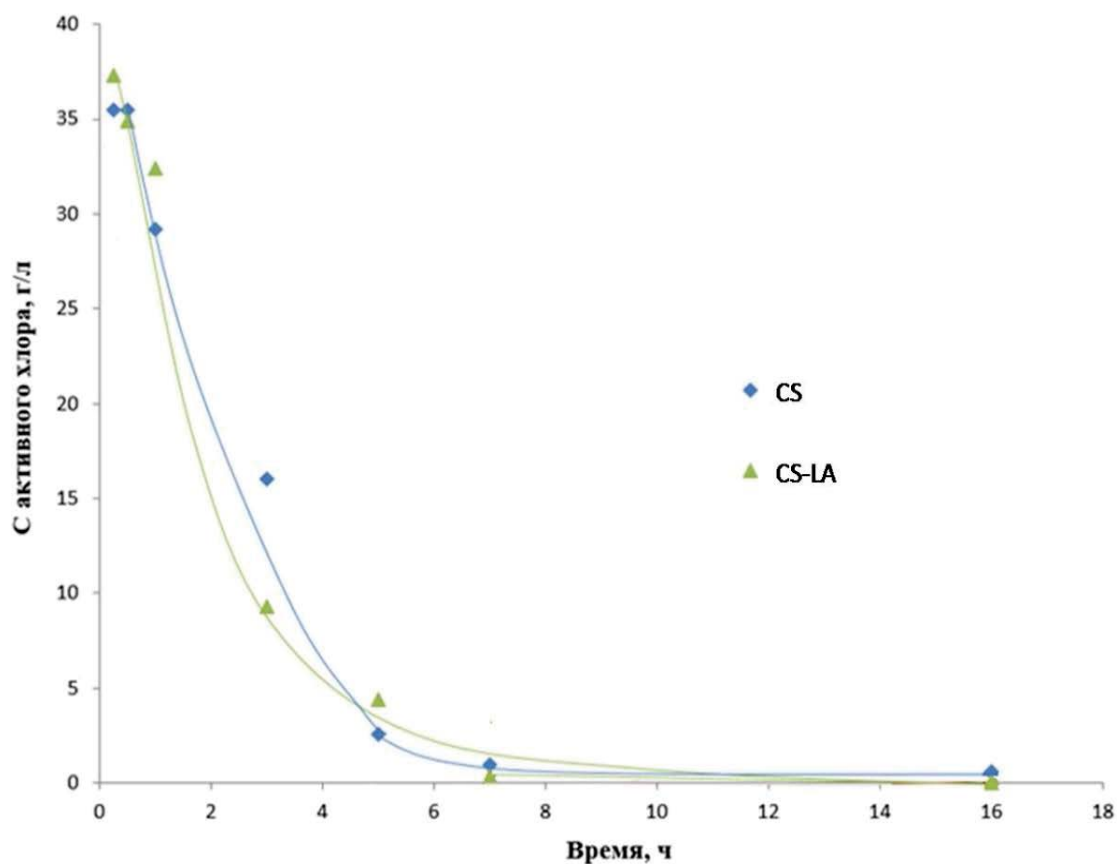


Рис. 2. Зависимость концентрации активного хлора от времени контакта с исходным и модифицированным сорбентами

ТАБЛИЦА 3
 КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
 И ОБЪЕМ ВЫДЕЛИВШЕГОСЯ КИСЛОРОДА

Исследуемая система	Константа скорости k , мин^{-1}	Объем кислорода, см^3
3% H_2O_2	$6,6 \times 10^{-5}$	0,44
3% $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SC}$	$2,4 \times 10^{-4}$	2,15
3% $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SC-LA}$	$1,0 \times 10^{-4}$	1,25

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам определения физико-химических свойств исследуемых сорбентов установлены оптимальные условия модифицирования углеродного сорбента молочной кислотой с использованием вакуумной ротационной установки. Определение текстурных характеристик модифицированного углеродного сорбента позволяет оценить свободное пористое пространство сорбента после его модифицирования олигомером молочной кислоты. Установлено, что модифицирование исходного углеродного сорбента олигомером молочной кислоты приводит к значительному снижению текстурных характеристик (табл. 1). В результате модифицирования удельная площадь поверхности исходного образца углеродного сорбента CS уменьшается в 32 раза, суммарный объем пор – в 7 раз, средний размер пор возрастает в 4 раза. Это обусловлено природой и количеством распределенного олигомера молочной кислоты в объеме пор и на поверхности углеродного сорбента в результате проведенной термообработки.

Полнота протекания процесса поликонденсации молочной кислоты на углеродном сорбенте изучена с помощью метода термического анализа. В результате проведения ТГ-ДТГ-ДТА анализа определен температурный интервал окислительной термодеструкции нанесенного олигомера молочной кислоты (200-400°C) и его количество (20,5 мас. %) по соответствующей потере массы образца в данной области (табл. 1, рис. 1). При этом на кривой ДТА для модифицированного образца CS-LA наблюдаем выраженный экзотермический пик в данной температурной области (200-400°C), что согласуется с литературными сведениями о физико-химических свойствах полигидроксикислот [3, 5, 7].

Методом ИК спектроскопии установлены существенные изменения в ИК-спектрах модифицированного образца CS-LA, значительное увеличение интенсивности всех полос поглощения. Формирование олигомера молочной кислоты на углеродном сорбенте в результате процесса поликонденсации приводит к появлению интенсивной полосы поглощения (п.п.) в области 1744-1748 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи C=O. По сравнению с исходным сорбентом наблюдаем смещение п.п. в более высоковольтную область (от 1728 до 1748 см^{-1}). Также в ИК спектрах модифицированного сорбента присутствуют интенсивные п.п. связей C-O в спиртовых и фенольных фрагментах (область 1000 – 1200 см^{-1}), C-O в эфирных и лактонных структурах (область 1200 – 1250 см^{-1}). В ИК спектре отчетливо проявляется п.п. связи C=C в полиароматических системах (1560-1580 см^{-1}). Наличие п.п. при 1410-1450 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям $-\text{CH}_2-$, которые связаны с атомами кислорода или углерода. Также в ИК спектре регистрируется п.п. при 1364-1380 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям связи C-H в структурных фрагментах CH_2- и CH_3 .

С помощью метода Боэма определили содержание кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углеродных сорбентов (табл. 2). Наблюдаем заметное увеличение содержания общих групп по сравнению с исходным углеродным сорбентом от 0,045 до 0,085 мг-экв/г, что обусловлено протеканием процесса модифицирования и природой нанесенного модификатора (олигомера молочной кислоты).

Исследованы антиоксидантные свойства исследуемых углеродных сорбентов по отношению к пероксиду водорода (активные формы кислорода) и гипохлориту натрия (активные формы хлора) в модельных условиях. На основе данных, полученных газометрическим методом, рассчитаны константы скорости реакции разложения пероксида водорода на поверхности исследуемых углеродных сорбентов и определено количество выделившегося кислорода в ходе реакции (табл. 3). Установлено, что углеродные сорбенты до и после модифицирования на порядок ускоряют разложение пероксида водорода по сравнению с системой без сорбента, соответственно увеличивая количество кислорода, выделяющегося в ходе реакции. Показано, что чем больше удельная площадь поверхности у сорбента, тем интенсивнее происходит разложение пероксида водорода на нем [10].

По данным, полученным титриметрическим методом, построена зависимость концентрации активного хлора в растворе гипохлорита натрия после контакта с исследуемыми углеродными сорбентами (рис. 2). Установлено, что содержание активного хлора при контакте с исходным сорбентом CS в течение 3 ч. снижается от 40.5 до 16.2 г/л, при контакте с углеродным сорбентом, модифицированным олигомером молочной кислоты CS-LA, - от 40.5 до 9.2 г/л. При увеличении времени контакта до 16 ч. содержание активного хлора снижается до минимальных значений: для исходного сорбента CS - до 0.6 г/л, для модифицированного сорбента CS-LA - до

0.1 г/л. Более высокая способность модифицированного углеродного сорбента к нейтрализации активных форм хлора обусловлена значительным содержанием кислородсодержащих функциональных групп на его поверхности, которые являются дополнительными центрами адсорбции, а также кислой средой ($\text{pH} < 5$), создаваемой за счет нанесенного олигомера молочной кислоты.

VI. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение вакуумной ротационной установки позволило существенно сократить продолжительность процесса поликонденсации молочной кислоты на углеродном сорбенте, уменьшить число стадий термообработки. Комплексом методов изучены физико-химические свойства исходного и модифицированного сорбента (удельная площадь поверхности, суммарный объем пор, качественный и количественный состав функциональных групп). Антиоксидантные свойства углеродных сорбентов оценивали в модельных условиях на маркерах активных форм кислорода и хлора. Показано, что углеродные сорбенты на порядок ускоряют разложение пероксида водорода. Наибольшей активностью при нейтрализации пероксида водорода обладает исходный углеродный сорбент, благодаря высокой удельной площади поверхности. При нейтрализации активной формы хлора – гипохлорита максимальную адсорбционную способность проявляет модифицированный углеродный сорбент, так как содержит большее количество поверхностных функциональных групп, являющихся центрами адсорбции.

Полученные углеродные сорбенты являются перспективными бифункциональными материалами, сочетающими детоксикационные и биоспецифические (антиоксидантные) свойства.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ. БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

Авторы выражают благодарность научному сотруднику ЦНХТ ИК СО РАН А. В. Василевич за выполнение термического анализа образцов углеродного сорбента, А. Б. Арбузову – за проведение исследований методом ИК спектроскопии. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рачковская Л. Н., Летягин А. Ю., Бурмистров В. А. [и др.]. Модифицированные сорбенты для практического здравоохранения // Сибирский научный медицинский журнал. 2015. № 2. С. 47–54.
2. Mogosanu G. D., Grumezescu A. M. Natural and synthetic polymers for wounds and burns dressing // International journal of Pharmaceutics. 2014. Vol. 463. P. 127.
3. Кедик С. А. [и др.]. Полимеры для систем доставки лекарственных веществ пролонгированного действия (обзор). Перспективные синтетические и природные полимеры // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2013. С. 18.
4. Пат. 2655301 Российская Федерация, МПК А 61 К 31/191. Углеродный сорбент с биоспецифическими свойствами и способ его получения / Пьянова Л. Г., Лихолобов В. А., Седанова А. В., Дроздецкая М. С. № 2016136546; заявл. 12.09.2016; опубл. 24.05.2018, Бюл. № 15.
5. Похарукова Ю. Е., Новиков В. Т., Глотова В. Н. Поликонденсация молочной кислоты до олигомера в растворе // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2017. № 1. С. 134–138.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
7. Wang Zhao-Yang [et al.]. Syntheses of poly (lactic acid-co-glycolic acid) serial biodegradable polymer materials via direct melt polycondensation and their characterization // Journal of Applied Polymer Science. 2006. Vol. 99. P. 244–252.
8. Оленин А. Ю. Методы неферментативного определения пероксида водорода и связанных с ним активных форм кислорода // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72, № 3. С. 195–208. DOI: 10.7868/S0044450217030124.
9. Salama R. S., Kiwaan H., Mostafa M. R. Remediating Free Chlorine from Aqueous Solution Using Hydrous Zirconium Oxide Impregnated Carbons // Journal of chemical engineering & process technology. 2016. Vol. 7, Is. 3. P. 1–11. DOI: 10.4172/2157-7048.1000296.
10. Морозов А. Р., Родионов А. И., Каменчук И. Н. Кинетика разложения пероксида водорода в воде // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28, № 5 (154). С. 46–49.